

氢化物发生-原子荧光光谱法测定 高纯铝酸钙粉中砷

薛 宁

(中国铝业郑州有色金属研究院有限公司, 郑州 450041)

摘要 采用氢化物发生-原子荧光光谱法对高纯铝酸钙粉中砷的测定进行了研究。样品以盐酸(1+1)、硝酸(1+1)溶解, 研究了酸介质及酸浓度、硫脲-抗坏血酸用量对砷测定的影响。在优化的实验条件下, 得到砷标准曲线的线性相关系数大于0.9995。对样品进行了精密度和加标回收实验, 得到测定砷相对标准偏差为1.8%~2.6%, 加标回收率在98.5%~108%。方法能满足高纯铝酸钙粉中砷的测定。

关键词 原子荧光光谱法; 铝酸钙粉; 砷

中图分类号:O657.31;TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)01-0011-03

Determination of Arsenic in High Purity Calcium Aluminate Powder by Hydride Formation-atomic Fluorescence Spectrometry

XUE Ning

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co. Ltd. of Aluminum Corporation of China, Zhengzhou, Henan 450041, China)

Abstract Determination of arsenic in high purity calcium aluminate powder was studied by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The sample was dissolved in hydrochloric acid(1+1) and nitric acid(1+1), the influence of acid medium and acidity, and the amount of thiourea and L-ascorbic acid were studied. Under the optimized experimental conditions, the linear correlation coefficient of arsenic standard curve was greater than 0.9995. Precision and recovery tests were carried out on the samples, the relative standard deviations ($RSD, n=6$) were between 1.8% and 2.6%, the standard recovery rate were between 98.5% and 108%. This method could satisfy with the determination of arsenic in high calcium aluminate powder.

Keywords atomic fluorescence spectrometry; calcium aluminate; arsenic

收稿日期:2018-09-06 修回日期:2018-10-26

基金项目:中国铝业股份有限公司技术标准制修订项目(ZY2017GXF01)

作者简介:薛宁,女,高级工程师,主要从事光谱分析与应用研究。E-mail:381396139@qq.com

本文引用格式:薛宁. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯铝酸钙粉中砷[J]. 中国无机分析化学,2019,9(1):11-13.

XUE Ning. Determination of Arsenic in High Purity Calcium Aluminate Powder by Hydride Formation-atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(1):11-13.

前言

铝酸钙粉是一种灰白色的粉末,它的主要成分是二铝酸钙和一铝酸钙的混合物,微溶于水。它与盐酸反应可以生成聚合氯化铝。聚合氯化铝是一种常用的净水剂,GB/T29341—2012 规定了用于生产净水剂的铝酸钙产品Ⅱ类产品砷含量 $\leq 0.0005\%$,Ⅰ类产品中对砷含量的要求更加严格。在该标准中砷的测定采用砷斑法。该方法简单、快捷,但是根据目测比对确定分析结果误差较大。氢化物发生-原子荧光光谱法^[1-6]具有灵敏度高,选择性好,基体干扰少等优点,已在各个领域得到了广泛的应用^[7-9]。本文采用氢化物发生-原子荧光光谱法对高纯铝酸钙粉中砷的测定进行了研究。结果表明,该分析方法操作简单,分析的准确度和精密度好,完全能满足对铝酸钙粉中砷的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-9120 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),仪器最佳测定条件见表 1。

表 1 仪器测定条件

Table 1 Measurement conditions of instrument

仪器参数	设定值
负高压/V	270
灯电流/mA	60
观测高度/mm	8
载气流量/(mL·min ⁻¹)	200
屏蔽气流量/(mL·min ⁻¹)	600
延迟时间/s	1.5
读数时间/s	7.0

1.2 试剂与样品

As 标准储备溶液(1.0 mg/mL, 国家标准物质研究中心),稀释至 100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$; 盐酸(5+95), 硼氢化钾溶液(10 g/L), 氢氧化钠溶液(5 g/L), 硫脲-抗坏血酸溶液(100 g/L), 盐酸(1+1), 硝酸(1+1); 实验用水为去离子水,所用试剂为优级纯。实验所用样品为某化工厂生产的不同批号的高纯铝酸钙粉。

1.3 实验方法

准确称取(0.500 0±0.000 1) g 试样于烧杯中,加少量水润湿,然后加入 10 mL 盐酸(1+1),5 mL 硝酸(1+1),在电炉上低温加热至微沸,并保持微沸状态 10 min。取下,冷却,过滤,将滤液及洗涤液收集在 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。分取 10 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硫脲-抗坏血

酸溶液,用盐酸(5+95)稀释至刻度,混匀。放置 40 min,在仪器选定的测定砷最佳条件下,将溶液引入原子荧光光谱仪,进行砷的测定。

2 结果与讨论

2.1 介质种类和酸浓度的选择

盐酸、硝酸是常用的酸介质,用原子荧光光谱法进行砷的测定时,要考虑砷的不同价态对结果的影响。由于三价砷和五价砷产生气态氢化物的速率不同,分析信号强度也有差异,因此,当溶液中砷元素同时存在不同价态,会导致错误的测定结果。解决这一问题的方法是加入预还原剂硫脲-抗坏血酸,使溶液中五价砷还原为三价砷。而硝酸是一种氧化性酸,因此,硝酸的存在对砷的测定有负干扰。实验选用盐酸作为测定砷的介质。实验了不同盐酸浓度对砷荧光强度的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着盐酸浓度的增加,空白和标准溶液荧光强度虽然逐渐增加,但变化不是很明显。实验选择盐酸(5%)作为测定砷的介质。

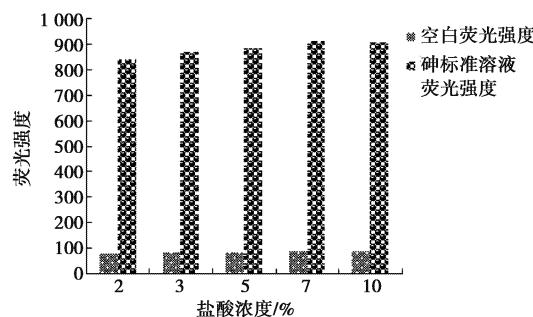


图 1 不同盐酸浓度所对应的空白和砷标准溶液的荧光强度

Figure 1 Comparison of fluorescence intensity of blank and standard solution of arsenic in different hydrochloric acid concentration

2.2 硫脲-抗坏血酸用量的选择

硫脲-抗坏血酸常用于预还原溶液中五价砷,使其转化为三价砷。其用量的选择要求既要保证溶液中五价砷完全转化为三价砷,又尽可能减少过量硫脲-抗坏血酸用量对荧光强度的影响。实验了一组加入不同量硫脲-抗坏血酸后,空白溶液和砷标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{L}$)的荧光强度,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,当加入的硫脲-抗坏血酸的量大于 8 mL 时,空白溶液的荧光强度和砷标准溶液的荧光强度变化不是很明显,这说明当加入 8 mL 以上的硫脲-抗坏血酸时,就可以将溶液中的五价砷完全转化为

三价砷, 实验选择加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液。

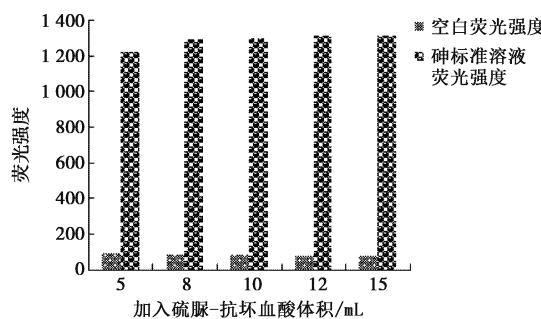


图 2 加入硫脲-抗坏血酸体积对荧光强度的影响

Figure 2 The effect of thiourea and L-ascorbic acid on fluorescence intensity

2.3 标准曲线及检出限

分别移取 0、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 mL 砷标准溶液 (100 μg/L) 于一组 100 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液, 用盐酸 (5+95) 稀释至刻度, 混匀。放置 40 min。将溶液引入原子荧光光谱仪, 在选定的工作条件下, 测试系列标准溶液的荧光强度。以砷的质量浓度 (c) 为横坐标, 砷的荧光强度 (I) 为纵坐标, 绘制工作曲线。得到砷标准曲线线性相关系数为 0.999 8。在仪器选定的条件下, 对空白溶液连续测定 11 次, 以其空白溶液的 3 倍标准偏差与校准曲线斜率之比确定砷的方法检出限为 0.023 μg/L。

3 样品分析

为了验证实验方法的准确度与精密度, 按照实验方法对 2 个高纯铝酸钙粉进行测定, 其精密度和加标回收实验结果如表 2 所示。由表 2 中数据可以看出, 方法的精密度好, 准确度高。

表 2 精密度及加标回收实验

Table 2 The precision tests and recovery

tests of the method ($n=6$)				/%	
样品	测定值	相对标准偏差	加入量	测得量	回收率
1#	0.000 22	2.6	0.000 20	0.000 435	108
2#	0.000 41	1.8	0.000 20	0.000 607	98.5

4 结论

从实验精密度和准确度结果可以看出, 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯铝酸钙中砷的含量具有很好的重现性与准确度。通过对酸介质种类及酸度实验、硫脲-抗坏血酸用量实验, 确定了一种测定高纯铝酸钙中砷含量的方法。

参考文献

- [1] 程先忠, 邵坤, 张顺喜, 等. 碱溶-氢化物原子荧光光谱法测定硫磺中微量砷 [J]. 分析化学 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2009, 37(10): 81.
- [2] 罗治定, 陈庆芝, 金倩, 等. 预还原氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定化探样品中的 As, Sb, Bi, Hg [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2018, 8(2): 17-21.
- [3] 梁宇宁, 黄智, 何星存, 等. 氢化物原子吸收法测定高纯碳酸钙中铅 [J]. 分析实验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2007, 26(增刊 1): 21-22.
- [4] 修凤凤, 樊勇, 李俊雨. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地球化学样品中的锗 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2017, 7(2): 31-33.
- [5] 杨敬金, 张加玲. 浊点萃取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定水样中痕量铅 [J]. 理化检验: 化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(3): 275-277.
- [6] 杨佳, 薛瑞, 张超. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铀矿石中的锗元素 [J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2016, 6(2): 16-19.
- [7] 刘天平, 戴凤英. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒中痕量锑 [J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2011, 31(9): 55-58.
- [8] 刘沛明, 雷璇, 林烨, 等. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定乳制品中铅 [J]. 检验检疫学刊 (Journal of Inspection and Quarantine), 2014, 24(2): 56-57.
- [9] 王勇, 王维, 刘元清, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定二氧化钛中砷 [J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2016, 36(4): 62-65.